

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-202971

(43)Date of publication of application : 27.07.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

(21)Application number : 2000-012446

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 21.01.2000

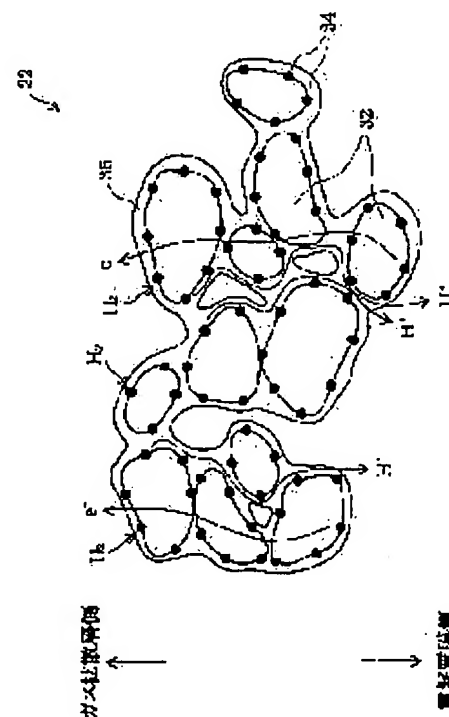
(72)Inventor : NAKAJIMA TAKEHIKO

(54) CATALYTIC ELECTRODE, ITS MANUFACTURING METHOD AND FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both electron conduction and ionic conduction in a catalytic electrode.

SOLUTION: A catalytic electrode 22, which is an electrode on an anode side of a fuel cell, is comprised of carbon particles 32, which hold catalysts 34 on their surfaces, and a polymer layer 36 which links the carbon particles 32 with each other, while covering the surfaces of the carbon particles 32. A polymer, that constructs the polymer layer 36 is a block copolymer made of a monomer, which becomes the synthesizing material for the polymer having electron conductance, and a monomer which becomes the synthesizing material of the polymer having a portion conductance. In the catalytic electrode 22, an electrochemical reaction is proceeded on the catalyst 34 by using hydrogen supplied from a gas diffusion electrode side, and protons which are generated by this reaction move toward an electrolyte membrane side and passing through the polymer layer 36. The electrons generated by the reaction move toward the gas diffusion electrode side, passing through the carbon particles 32 and the polymer layer 36.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-202971

(P2001-202971A)

(43) 公開日 平成13年7月27日 (2001.7.27)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 4/88

識別記号

F I

H01M 4/88

7-コード^{*} (参考)

K 5H018

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-12446 (P2000-12446)

(22) 出願日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 中島 毅彦

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100096817

弁理士 五十嵐 孝雄 (外3名)

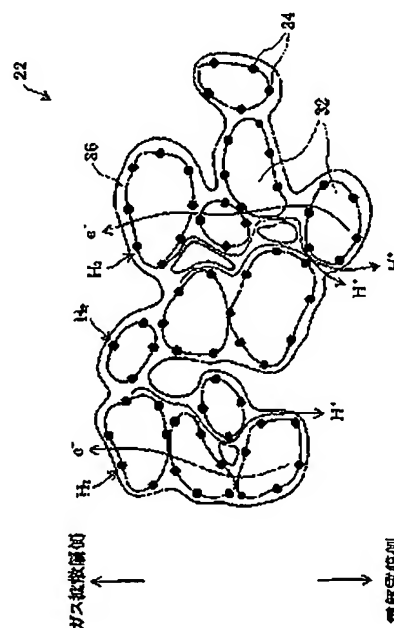
Fターム (参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 DD05 EE17

(54) 【発明の名称】 触媒電極および該触媒電極の製造方法並びに燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 触媒電極において電子伝導性とイオン伝導性との両方を確保する。

【解決手段】 燃料電池のアノード側電極である触媒電極22は、表面に触媒34を担持するカーボン粒子32と、このカーボン粒子32の表面を被覆すると共にカーボン粒子32同士を互いに連接するポリマ層36とを備える。ポリマ層36を構成するポリマは、電子伝導性を有するポリマを合成するための材料となるモノマと、プロトン伝導性を有するポリマを合成するための材料となるモノマとからなるブロック共重合体である。触媒電極22では、ガス拡散電極側から供給された水素を用いて触媒34上で電気化学反応が進行し、この反応で生じたプロトンは、ポリマ層36内を通過して電解質膜側へ移動する。また、上記反応で生じた電子は、カーボン粒子32およびポリマ層36内を通過してガス拡散電極側へ移動する。



(2)

特開2001-202971

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気化学反応を促進する触媒を備える触媒電極であって、

少なくとも表面に前記触媒を備える複数の触媒粒と、前記複数の触媒粒それぞれの表面の少なくとも一部を被覆すると共に該複数の触媒粒を互いに接続し、ポリマによって形成されるポリマ層とを備え、

前記ポリマは、電子伝導性を有するポリマを合成するための材料となる第1のモノマと、イオン伝導性を有するポリマを合成するための材料となる第2のモノマとをブロック共重合させてなることを特徴とする触媒電極。

【請求項2】 前記イオン伝導性は、プロトン伝導性である請求項1記載の触媒電極。

【請求項3】 前記第2のモノマは、スルホン酸基を備えるモノマである請求項2記載の触媒電極。

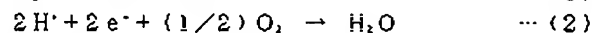
【請求項4】 前記触媒粒は、導電性材料からなることを特徴とする請求項1ないし3いずれか記載の触媒電極。

【請求項5】 前記触媒粒は、表面に前記触媒を担持するカーボン粒子からなることを特徴とする請求項1ないし4いずれか記載の触媒電極。

【請求項6】 前記ポリマは、グラフト型ブロック共重合体であることを特徴とする請求項1ないし5いずれか記載の触媒電極。

【請求項7】 前記ポリマ層に被覆される前記複数の触媒粒の間に、微小な空隙が形成されることによって、前記触媒電極が多孔質体として構成されることを特徴とする請求項1ないし6いずれか記載の触媒電極。

【請求項8】 電気化学反応を促進する触媒を備える触媒電極の製造方法であって、(a)少なくとも表面に前記触媒を備える触媒粒を用意する工程と、(b)電子伝導性を有するポリマを合成するための材料となる第1のモノマと、イオン伝導性を有するポリマを合成するための材料となる第2のモノマとをブロック共重合させてポリマを合成する工程と、(c)複数の前記触媒粒と前記ポリマとを混合して、前記触媒電極を形成するための触媒ペーストを作製する工程とを備えることを特徴とする*



【0004】(1)式はアノード側における反応を示し、(2)式はカソード側における反応を示し、(3)式は燃料電池全体で行なわれる反応を示す。これらの反応は、通常、触媒電極といわれる領域で進行する。触媒電極は、電解質膜と、電解質膜に供給される上記ガスを拡散させるガス拡散層との間に設けられ、上記電気化学反応を促進する触媒と導電性物質とを備えている。この触媒電極に対しては、ガス拡散層を介して上記ガスが供給され、触媒電極が備える触媒上で、上記ガスに含まれる電極活性物質（水素または酸素）を利用して、上記電気

* 触媒電極の製造方法。

【請求項9】 前記イオン伝導性は、プロトン伝導性である請求項8記載の触媒電極の製造方法。

【請求項10】 前記第2のモノマは、スルホン酸基を備えるモノマである請求項9記載の触媒電極の製造方法。

【請求項11】 前記触媒粒は、表面に前記触媒を担持するカーボン粒子からなることを特徴とする請求項8ないし10いずれか記載の触媒電極の製造方法。

【請求項12】 前記(b)工程で合成するポリマは、グラフト型ブロック共重合体であることを特徴とする請求項8ないし11いずれか記載の触媒電極の製造方法。

【請求項13】 ガスの供給を受け、電極において、前記ガス中の成分を活性物質として電子およびイオンの授受を伴う電気化学反応を進行することによって起電力を得る燃料電池であって、前記電極として、請求項1ないし7いずれか記載の触媒電極を用いることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、触媒電極および該触媒電極の製造方法並びに燃料電池に関し、詳しくは、燃料ガスおよび酸化ガスの供給を受けて起電力を得る燃料電池において、前記ガス中の所定の成分を用いた電気化学反応が進行する場である触媒電極およびその製造方法並びにこのような触媒電極を備える燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、燃料が有する化学エネルギーを直接に電気エネルギーに変換する装置であり、高いエネルギー効率が期待できる装置として知られている。燃料電池、例えば固体高分子型燃料電池では、電解質膜を挟んで対峙する一対の電極のそれぞれに対して、水素を含有する燃料ガスと、酸素を含有する酸化ガスを供給することによって、以下に示す電気化学反応が進行する。

【0003】

化学反応が進行する。電気化学反応が連続的かつ円滑に進行するためには、この触媒電極において十分にガスが拡散して、上記ガスに含まれる電極活性物質が触媒に対して十分に供給され、十分な導電性が確保される（反応に寄与する電子およびプロトンの伝達経路が触媒電極において十分に確保される）ことが必要である。

【0005】このような触媒電極としては、電子伝導性を有する導電性ポリマに、触媒作用を有する金属のイオンをドーパントとして担持させ、さらに還元処理を行なって、導電性ポリマ中に触媒金属を析出させて成る電極

(3)

特開2001-202971

3

が知られている（例えば、特開平3-158490号公報等）。あるいは、表面に触媒を担持するカーボン微粒子と、イオン伝導性を有する導電性ポリマを含有する電解質溶液とを混合して触媒ペーストを製造し、この触媒ペーストを乾燥させることによって触媒電極を形成する構成も知られている。このような触媒電極では、内部に触媒金属を充分に分散させて保持することができると共に、導電性ポリマを用いることで電極に導電性が付与される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ここで、燃料電池に用いられる触媒電極に求められる導電性とは、上記したように、反応に寄与する電子およびプロトンの伝達経路の確保に関わるものであり、電子伝導性とイオン伝導性の両方が求められる。しかしながら、従来知られる触媒電極では、電子伝導性およびイオン伝導性の両方を実現するという点において、不十分である場合があった。すなわち、上記電子伝導性を有する導電性ポリマ中に触媒金属を析出させて成る電極では、導電性ポリマによってある程度の導電性は実現されるものの、導電性ポリマを触媒電極の基材として用いることによって充分に電池の内部抵抗を抑えるだけの電子伝導性を確保するのは困難であった。

【0007】また、表面に触媒を担持するカーボン微粒子と、イオン伝導性を有する導電性ポリマとからなる触媒ペーストによって触媒電極を形成する構成では、上記カーボン微粒子によって電子伝導性が実現され、上記導電性ポリマによってイオン伝導性が実現されるが、電子伝導性を充分に確保するために触媒電極中におけるカーボン微粒子の割合を増すと、イオン伝導性が低下してしまい、イオン伝導性を充分に確保するために導電性ポリマの割合を増すと、電子伝導性が低下してしまう。このように、電子伝導性とイオン伝導性の両方を充分に確保することは困難であった。

【0008】本発明の触媒電極および該触媒電極の製造方法並びに燃料電池は、こうした問題を解決し、触媒電極において電子伝導性とイオン伝導性の両方を充分に確保することを目的としてなされ、次の構成を採った。

【0009】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】本発明の触媒電極は、電気化学反応を促進する触媒を備える触媒電極であって、少なくとも表面に前記触媒を備える複数の触媒粒と、前記複数の触媒粒それぞれの表面の少なくとも一部を被覆すると共に該複数の触媒粒を互いに接続し、ポリマによって形成されるポリマ層とを備え、前記ポリマは、電子伝導性を有するポリマを合成するための材料となる第1のモノマと、イオン伝導性を有するポリマを合成するための材料となる第2のモノマとをブロック共重合させてなることを要旨とする。

【0010】以上のように構成された本発明の触媒電極

4

は、電気化学反応を促進する触媒を少なくとも表面に備える複数の触媒粒それぞれの表面の少なくとも一部を、ポリマ層を形成するポリマが被覆する。また、このポリマ層は、上記複数の触媒粒を互いに接続する。さらに、ポリマ層を形成するポリマは、電子伝導性を有するポリマを合成するための材料となる第1のモノマと、イオン伝導性を有するポリマを合成するための材料となる第2のモノマとをブロック共重合させてなる。

【0011】このような触媒電極によれば、電子伝導性を有するポリマを合成するための材料となる第1のモノマと、イオン伝導性を有するポリマを合成するための材料となる第2のモノマとをブロック共重合させてなるポリマによって上記ポリマ層を形成するため、ポリマ層は、電子伝導性とイオン伝導性の両方の性質を有することができる。このポリマ層は、表面に触媒を備える触媒粒の表面の少なくとも一部を被覆すると共に、この複数の触媒粒を互いに接続するため、触媒粒上の触媒において進行する電気化学反応に伴って授受される電子およびイオンは、触媒電極において、ポリマ層内を通過することができる。

【0012】なお、上記第1のモノマと第2のモノマとは、各々1種類のモノマである必要はない。共重合体を形成したときに、それぞれの共重合体が、電子伝導性あるいはイオン伝導性を示すならば、上記第1のモノマあるいは第2のモノマは、それぞれ、複数のモノマからなることとしてもよい。

【0013】本発明の触媒電極において、前記イオン伝導性は、プロトン伝導性であることとしてもよい。このような構成とすれば、触媒上で進行する電気化学反応に伴ってプロトンの授受が行なわれるときに、このプロトンがポリマ層を通過することができる。

【0014】このような触媒電極において、前記第2のモノマは、スルホン酸基を備えるモノマであることとしてもよい。このような構成とすれば、触媒電極内で、スルホン酸基によってプロトン伝導性が実現される。

【0015】あるいは、本発明の触媒電極において、前記触媒粒は、導電性材料からなることとしてもよい。このような構成とすれば、触媒電極において、上記触媒粒によっても導電性を確保することができる。

【0016】また、本発明の触媒電極において、前記触媒粒は、表面に前記触媒を担持するカーボン粒子からなることとしてもよい。このような構成とすれば、触媒電極内において、上記ポリマ層に加えてカーボン粒子によって高い電子伝導性が確保される。

【0017】あるいは、本発明の触媒電極において、前記ポリマは、グラフト型ブロック共重合体であることとしてもよい。

【0018】また、本発明の触媒電極は、前記ポリマ層に被覆される前記複数の触媒粒の間に、微小な空隙が形成されることによって、前記触媒電極が多孔質体として

(4)

特開2001-202971

5

構成されることとしてもよい。このような構成とすれば、電気化学反応に供される物質は、上記空隙を通過して触媒電極内部の触媒にまで到達することができ、触媒電極が備える触媒全体が効率よく電気化学反応に寄与することができる。

【0019】本発明の触媒電極の製造方法は、電気化学反応を促進する触媒を備える触媒電極の製造方法であって、(a)少なくとも表面に前記触媒を備える触媒粒を用意する工程と、(b)電子伝導性を有するポリマを合成するための材料となる第1のモノマと、イオン伝導性を有するポリマを合成するための材料となる第2のモノマとをブロック共重合させてポリマを合成する工程と、(c)複数の前記触媒粒と前記ポリマとを混合して、触媒電極を形成するための触媒ペーストを作製する工程とを備えることを要旨とする。

【0020】このような触媒電極の製造方法によれば、電子伝導性を有するポリマを合成するための材料となる第1のモノマと、イオン伝導性を有するポリマを合成するための材料となる第2のモノマとをブロック共重合させてなるポリマを用いて触媒電極を製造するため、電子伝導性とイオン伝導性の両方の性質を十分に備えた触媒電極を製造することができる。さらに、本発明の触媒電極の製造方法によれば、複数の触媒粒とポリマとを混合して成る触媒ペーストによって触媒電極を製造するため、完成される触媒電極において触媒粒の間に微小な空隙を設けることができ、多孔質の触媒電極を製造することができる。

【0021】本発明の触媒電極の製造方法において、前記イオン伝導性は、プロトン伝導性であることとしてもよい。これによって、電子伝導性と共にプロトン伝導性を備える触媒電極を製造することができる。

【0022】このような触媒電極の製造方法において、前記第2のモノマは、スルホン酸基を備えるモノマであることとしてもよい。このような構成とすれば、スルホン酸基によってプロトン導電性が実現される触媒電極を製造することができる。

【0023】また、本発明の触媒電極の製造方法において、前記触媒粒は、表面に前記触媒を担持するカーボン粒子からなることとしてもよい。このような構成とすれば、上記ポリマに加えてカーボン粒子によって高い電子伝導性が確保される触媒電極を製造することができる。

【0024】あるいは、本発明の触媒電極の製造方法において、前記(b)工程で合成するポリマは、グラフト型ブロック共重合体であることとしてもよい。

【0025】本発明の燃料電池は、ガスの供給を受け、電極において、前記ガス中の成分を活性物質として電子およびイオンの授受を伴う電気化学反応を進行することによって起電力を得る燃料電池であって、前記電極として、請求項1ないし6いずれか記載の触媒電極を用いることを要旨とする。

5

【0026】以上のように構成された本発明の燃料電池は、供給された前記ガス中の成分を活性物質として、上記触媒電極が備える触媒上で、電子およびイオンの授受を伴う電気化学反応を進行することによって起電力を得る。

【0027】このような燃料電池によれば、触媒電極が備える前記ポリマ層が、電子伝導性とイオン伝導性とを備えることによって、電気化学反応に伴う電子およびイオンの授受が滞り無く行なわれるため、内部抵抗を十分に抑えることができる。特に、請求項2または3記載の触媒電極を用いることにより、電気化学反応に伴いプロトンの授受が行なわれる固体高分子型燃料電池などの燃料電池において、その電池性能を向上させることができる。また、請求項4記載の触媒電極を用いることにより、触媒電極全体の電子伝導性を高めることができ、燃料電池の内部抵抗をより低くすることができる。また、請求項6記載の触媒電極を用いることにより、供給されたガスが触媒電極の内部の触媒にまで到達することが可能となり、燃料電池において触媒の利用効率およびガスの利用率を向上することができる。

【0028】

【発明の実施の形態】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の実施の形態を実施例に基づき説明する。図1は、本実施例の触媒電極22の様子を拡大して示す模式図、図2は、触媒電極23を備える燃料電池15（固体高分子型燃料電池）を構成する単セル20の構成を表わす断面模式図、図3は、単セル20の構成を表わす分解斜視図である。最初に、図2および図3に基づいて、単セル20によって構成される燃料電池15について説明する。

【0029】(1)燃料電池15の構成：燃料電池15は、固体高分子型燃料電池であり、単セル20を複数積層したスタック構造を有している。図2および図3に示すように、単セル20は、電解質膜21と、電解質膜21を挟持してサンドイッチ構造をなす一対の触媒電極22、23と、このサンドイッチ構造をさらに挟持する一対のガス拡散電極24、25と、これらの構造をガス拡散電極24、25の外側からさらに挟持するセパレータ26a、26bとから構成されている。ここで、セパレータ26a、26bは、ガス拡散電極24、25との間に、燃料ガス及び酸化ガスの流路を形成する。アノード側のガス拡散電極24とセパレータ26aとの間には燃料ガス流路27Pが形成されており、カソード側のガス拡散電極25とセパレータ26bとの間には酸化ガス流路28Pが形成されている。

【0030】電解質膜21は、固体高分子材料、例えばフッ素系樹脂により形成されたプロトン伝導性のイオン交換膜であり、湿潤状態で良好な電気伝導性を示す。本実施例では、厚さ50μmのナフィオン膜（デュポン社製、ナフィオン112）を使用した。

(5)

特開2001-202971

7

8

【0031】触媒電極22、23は、表面に触媒を担持したカーボン粒子と導電性ポリマとからなる層であり、後述するように、上記触媒を担持したカーボン粒子と導電性ポリマとからなる触媒ペーストを、ガス拡散電極上に塗布することによって形成される。この触媒電極22、23は、既述した電気化学反応が進行する領域であり、本発明の要部に対応するが、その詳しい構造および製造工程は後述する。

【0032】ガス拡散電極24、25は、それぞれ、表面をポリテトラフルオロエチレン（PTFE、商品名テフロン）によってコーティングすることで撥水化したカーボンペーパーによって形成されている。単セル20を形成するには、まず、電解質膜21をガス拡散電極24、25で挟持した構造（電極アセンブリ）を形成するが、その際には、PTFEでコートした上記カーボンペーパー上に、既述した触媒ペースト（触媒を担持したカーボン粒子と導電性ポリマとからなるペースト）を塗布したものを一対用意し、このカーボンペーパー上に塗布した触媒ペーストを乾燥させた後、これら一対のカーボンペーパーで電解質膜21を挟持する。このとき、触媒ペーストの塗布面が電解質膜側に接する様に配置し、面圧50kg/cm²、温度130℃にて熱圧プレスを行なって、上記電極アセンブリを得る。

【0033】セパレータ26a、26bは、ガス不透過の導電性部材、例えば、カーボンを圧縮してガス不透過とした緻密質カーボンや、金属製部材などにより形成される。セパレータ26a、26bはその表面に、所定の形状のリブ部を形成しており、既述したように、隣接するガス拡散電極との間で燃料ガス流路27Pあるいは酸化ガス流路28Pを形成する。図2では、各セパレータ26a、26bの片面においてだけガス流路を成すリブが形成されているように表わされているが、実際の燃料電池では、図3に示すように、各セパレータ26a、26bは、その両方の面にそれぞれリブ54およびリブ55を形成している。セパレータ26a、26bのそれぞれの片面に形成されたリブ54は隣接するガス拡散電極24との間で燃料ガス流路27Pを形成し、セパレータ26a、26bの他面に形成されたリブ55は隣接する単セルが備えるガス拡散電極25との間で酸化ガス流路28Pを形成する。したがって、セパレータ26a、26bは、ガス拡散電極との間でガスの流路を形成すると共に、隣接する単セル間で燃料ガスと酸化ガスとの流れを分離する役割を果たしている。このように、セパレータ26a、26bは、実際に組み立てられる燃料電池では、形態上、あるいは働きの上で区別はなく、以後、セパレータ26と総称する。

【0034】なお、各セパレータの表面に形成されたリブ54、55の形状は、ガス流路を形成してガス拡散電極に対して燃料ガスまたは酸化ガスを供給可能であれば良い。本実施例では、各セパレータの表面に形成された

リブ54、55は平行に形成された複数の溝状の構造とした。図2では、単セル20の構成を模式的に表わすために、燃料ガス流路27Pと酸化ガス流路28Pとを平行に表わしたが、燃料電池を組み立てる際に実際に用いるセパレータ26では、各セパレータ26の両面で、リブ54とリブ55とがそれぞれ直交する方向となるように、リブ54、55を形成した（図3参照）。

【0035】また、セパレータ26の周辺部には、4つの穴構造が設けられている。燃料ガス流路27Pを形成するリブ54を連絡する燃料ガス孔50、51と、酸化ガス流路28Pを形成するリブ55を連絡する酸化ガス孔52、53である。燃料電池15を組み立てたときには、各セパレータ26が備える燃料ガス孔50、51はそれぞれ、燃料電池内部をその隔壁方向に貫通する燃料ガス供給マニホールドおよび燃料ガス排出マニホールドを形成する。また、各セパレータ26が備える酸化ガス孔52、53は、同じく燃料電池内部をその隔壁方向に貫通する酸化ガス供給マニホールドおよび酸化ガス排出マニホールドをそれぞれ形成する。

【0036】以上、燃料電池15の基本構造である単セル20の構成について説明した。実際に燃料電池15として組み立てるときには、上記電極アセンブリの間にセパレータ26を配置して単セル20を複数組積層し（本実施例では100組）、その両端にさらに集電板44、45、絶縁板42、43、エンドプレート40、41を配置して、図4に示すスタック構造を完成する。集電板44、45にはそれぞれ出力端子44A、45Aが設けられており、燃料電池で生じた起電力を出力可能となっている。

【0037】エンドプレート40は、図4に示すように2つの穴構造を備えている。一つは燃料ガス孔46、もう一つは酸化ガス孔47である。エンドプレート40と隣接する絶縁板42および集電板44は、エンドプレート40が備える2つの穴構造と対応する位置に同様の2つの穴構造を形成している。この燃料ガス孔46は、セパレータ26の備える燃料ガス孔50の中央部に開口している。なお、燃料電池を動作させるときには、燃料ガス孔46と図示しない燃料ガス供給装置とが接続され、水素リッチな燃料ガスが燃料電池内部に供給される。同様に、酸化ガス孔47は前記セパレータ26の備える酸化ガス孔52の中央部に対応する位置に形成されている。燃料電池を動作させるときには、この酸化ガス孔47と図示しない酸化ガス供給装置とが接続され、酸素を含む酸化ガスが燃料電池内部に供給される。ここで、燃料ガス供給装置と酸化ガス供給装置は、それぞれのガスに対して、必要に応じて所定量の加湿および加圧を行なって燃料電池に供給する装置である。

【0038】また、エンドプレート41は、エンドプレート40とは異なる位置に2つの穴構造を備えている。絶縁板43、集電板45もまたエンドプレート41と同

(5)

特開2001-202971

9

様の位置に、それぞれ2つの穴構造を形成している。エンドプレート41が備える穴構造の一つである燃料ガス孔(図示せず)は、セパレータ26の備える燃料ガス孔51の中央部に対応する位置に開口しており、燃料電池を動作させるときには、図示しない燃料ガス排出装置が接続される。また、エンドプレート41が備えるもう一つの穴構造である酸化ガス孔(図示せず)は、セパレータ26の備える酸化ガス孔53の中央部に対応する位置に開口しており、燃料電池を動作させるときには、図示しない酸化ガス排出装置が接続される。

【0039】次に、以上のような構成を備えた燃料電池15における燃料ガスおよび酸化ガスの流れについて説明する。燃料ガスは、上記した所定の燃料ガス供給装置から、エンドプレート40に形成された燃料ガス孔46を経て燃料電池内部に導入される。燃料電池内部で燃料ガスは、燃料ガス供給マニホールドを介して各単セル20が備える燃料ガス流路27Pに供給され、各単セル20の触媒電極22において進行する電気化学反応に供される。燃料ガス流路27Pから排出された燃料ガスは、燃料ガス排出マニホールドに集合してエンドプレート41の燃料ガス孔に達し、この燃料ガス孔43から燃料電池の外部へ排出されて、所定の燃料ガス排出装置に導かれる。

【0040】同様に酸化ガスは、上記した所定の酸化ガス供給装置から、エンドプレート40に形成された酸化ガス孔47を経て燃料電池内部に導入される。燃料電池内部で酸化ガスは、酸化ガス供給マニホールドを介して各単セル20が備える酸化ガス流路28Pに供給され、各単セル20の触媒電極23において進行する電気化学反応に供される。酸化ガス流路28Pから排出された酸化ガスは、酸化ガス排出マニホールドに集合してエンドプレート41の酸化ガス孔に達し、この酸化ガス孔から上記所定の酸化ガス排出装置に排出される。

【0041】(2)触媒電極の構成:図1には、アノード側の触媒電極22の様子を示したが、カソード側の触媒電極23も同様の構造を有している。これら触媒電極22、23は、表面に触媒34を担持したカーボン粒子32同士を、ポリマ層36で互いに結着させて成る。本実施例の触媒電極22、23は、ポリマ層36が、電子伝導性とイオン伝導性(プロトン伝導性)との両方を備えていることを特徴としている。すなわち、電子伝導性を備える導電性ポリマの材料となるモノマ(単量体)と、イオン伝導性を備える導電性ポリマの材料となるモノマとをブロック共重合させてなる導電性ポリマによって、ポリマ層36を構成した。したがって、触媒電極22、23では、電子(e^-)は、カーボン粒子32の内部とポリマ層36内を通過することができる。また、触媒電極22、23では、プロトンは、ポリマ層36内を通過することができる。さらに、触媒電極22、23は、後述するように、カーボン粒子32と導電性ポリマ

10

とを混合して成る触媒ペーストによって構成するため、カーボン粒子32表面の少なくとも一部がポリマ層36に被覆されて、このポリマ層36同士が互いに接続される。また、触媒電極22、23を構成する各カーボン粒子32間には微小な空隙が形成されており、触媒22、23は多孔質体として形成される。

【0042】既述したように、所定の燃料ガス供給装置から燃料電池15に供給された燃料ガスは、燃料ガス供給マニホールドを介して各単セル20に分配され、各単セル20内では、そのアノード側において、上記燃料ガス中の水素を用いて(1)式に示した反応が進行する。その際、各単セル20に分配された燃料ガスは、燃料ガス流路27P内を通過しつつ、ガス拡散電極24内を拡散して、触媒電極22に到達する。これにより、図1に示したアノード側の触媒電極22では、多孔質体として成る触媒電極22の内部にまで燃料ガスが入り込み、ガス拡散電極24側から供給される水素が、ポリマ層36内を拡散して各カーボン粒子32表面に担持された触媒34に運ばれて、(1)式に示した反応に供されると共に、この(1)式に示した反応で生じたプロトンは、電解質膜21側に向かってポリマ層36内を移動する。また、触媒34上で進行する(1)式に示した反応で生じた電子(e^-)は、ガス拡散電極24側に向かって、カーボン粒子32の内部とポリマ層36内を移動する(図1参照)。

【0043】同様に、所定の酸化ガス供給装置から燃料電池15に供給された酸化ガスは、酸化ガス供給マニホールドを介して各単セル20に分配され、各単セル20内では、そのカソード側において、上記酸化ガス中の酸素を用いて(2)式に示した反応が進行する。その際、各単セル20に分配された酸化ガスは、酸化ガス流路28P内を通過しつつ、ガス拡散電極25内を拡散して、触媒電極23に到達する。これにより、カソード側の触媒電極23では、多孔質体として成る触媒電極23の内部にまで酸化ガスが入り込み、ガス拡散電極25側から供給される酸素が、ポリマ層36内を拡散して各カーボン粒子32表面に担持された触媒34に運ばれて、(2)式に示した反応に供される。さらに、触媒電極23では、電解質膜21を介してアノード側から供給されるプロトンは、ポリマ層36内をガス拡散電極25側に移動し、各カーボン粒子表面の触媒34上で(2)式に示した反応に供される。また、触媒電極23では、ガス拡散電極25側から上記酸素に加えてさらに電子(e^-)が供給され、この電子(e^-)は、カーボン粒子32の内部とポリマ層36内を通過して、触媒34上で進行する(2)式に示した反応に供される。なお、触媒電極22、23において、カーボン粒子32の表面に担持させる触媒34としては、白金または白金と他の金属からなる合金などを用いることができるが、本実施例では白金を用いた。

40

50

11

【0044】触媒電極22、23の備えるポリマ層36を構成する導電性ポリマが、上記したように電子伝導性とイオン伝導性との両方を備えるのは、この導電性ポリマが、複数種のモノマをブロック共重合させてなることによっている。従来、電子伝導性を備える導電性ポリマを合成するための材料となるモノマや、イオン伝導性を備える導電性ポリマを合成するための材料となるモノマとして、種々のものが知られているが、これら異なる性質を有するモノマをブロック共重合させることによって、電子伝導性とイオン伝導性との両方を備える伝導性ポリマを得ることができる。以下、ブロック共重合について説明する。

【0045】ブロック共重合体とは、複数種のモノマから製造される共重合体であって、分子内において、それぞれのモノマが重合した構造がある程度連続した（ブロック的な）配列をとるものを指す。図5は、ブロック共重合体の構成を表わす説明図である。この図5では、電子伝導性を有する導電性ポリマを構成するモノマを「A」、イオン伝導性を有する導電性ポリマを構成するモノマを「B」と表わした。このように、主要なブロック共重合体としては、それぞれのモノマが連続した構造が直線的につながる構造を有するもの（図5（A）参照）と、一方の性質を備えるモノマが線状に重合した幹分子から他方の性質を有するモノマが重合した枝分かれが生じた構造を有するもの（図5（B）参照）とがある。図5（B）に示した構造を有する重合体は、グラフト型ブロック共重合体と呼ばれる。

【0046】電子伝導性ポリマは、その分子中の π 電子の動きによって電子伝導性を示す。導電性高分子を構成する各モノマは二重結合を有しており、二重結合に関与する電子には π 電子と σ 電子とがあるが、このうち π 電子は、その電子分布が一つの結合に局在することなく分子中に広がっており、この π 電子の広がりを大きくすることによって（ π 供役鎖を長くすることによって）、ポリマの電子伝導性を高めることができる。上記ブロック共重合体においては、電子伝導性を実現するモノマが分子内でブロック的に連続しているため、 π 電子の広がりが確保され、電子伝導性を実現することができる。

【0047】また、イオン伝導性ポリマのうち、本実施例で用いるプロトン伝導性を示すポリマは、これを構成するモノマが有する官能基（スルホン酸基）がイオン性解離基であり、水和プロトンがポリマ内でスルホン酸基から他のスルホン酸基へ移動することによって、プロトン伝導性を示す。上記ブロック重合体では、スルホン酸基を備えるモノマも分子内でブロック的に連続しているため、水和したプロトンはスルホン酸基からスルホン酸基へと容易に移動することができ、イオン伝導性を実現することができる。このように、本実施例のポリマ層36を構成するポリマは、上記複数種のモノマをブロック共重合させて形成することによって、電子伝導性と

(7)

特開2001-202971

12

イオン伝導性という異なる性質を、同一分子内で実現することができる。

【0048】以下に、本実施例の触媒電極の製造方法として、図5（B）に示したグラフト型ブロック共重合体よりなるポリマ層36を備える触媒電極の製造方法について説明する。

【0049】（3）触媒電極の製造方法：既述したように、触媒電極22、23は、触媒を担持したカーボン粒子と導電性ポリマとからなる触媒ペーストを、ガス拡散電極上に塗布することによって形成される。図6は、本実施例の触媒電極22、23を形成するために用いる触媒ペーストの製造工程を表わす説明図である。最初に、ニトロベンゼンなどの極性溶媒中で、 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ や $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ を支持電解質として、3位に長鎖アルキル基を導入したチオフェンの電解重合を行なう（ステップS100）。触媒ペーストを製造するには、電子伝導性とイオン伝導性とを備える上記グラフト型ブロック共重合体よりなるポリマを得る必要があるが、このステップS100によって、まず、電子伝導性を有するポリマ、すなわちポリ（3-アルキルチオフェン）を合成する。ステップS100で合成されるポリマの構造を図7に示す。このポリ（3-アルキルチオフェン）は、クロロホルムなどの一般的有機溶媒に可溶な電子伝導性ポリマであり、図5（B）に示したグラフト型ブロック共重合体の説明図において、モノマAが線状に重合した幹の構造に相当する。

【0050】次に、ステップS100で合成した電子伝導性ポリマに対して電子線（400kGy程度）を照射し、ポリマ中にラジカルを発生させる。さらに、電子線照射の後、あるいは電子線照射と同時にスチレンスルホン酸モノマを加えてラジカル重合を行なわせ（ステップS120）、電子伝導性とともによりイオン伝導性を備えるグラフト型ブロック共重合体を得る。すなわち、モノマAが線状に重合した幹の構造に対して、モノマBが重合してなる枝分かれ構造を付加し、図5（B）に示した構造を有する分子を得る。このようなグラフト型ブロック共重合体の合成方法は、放射線重合法と呼ばれる無触媒重合法であり、開始反応の活性化エネルギーが低いために低温で重合反応を進行させることが可能であって、開始剤を使わないために高純度のポリマを得ることができる。

【0051】次に、触媒を担持したカーボン粒子（白金を重量比で20%担持したカーボン粒子、例えばvulcanXC72）を用意する（ステップS130）。このカーボン粒子は、粒径が約30nm程度であるが、本実施例では、複数の粒子が凝集して粒径約数百nm程度の微粒子となった状態で用いた。続いて、この触媒担持カーボンと、ステップS120で得た導電性ポリマと、所定の有機溶媒とを混合して（ステップS140）、触媒ペーストを完成する。このようにして製造した触媒ペ

50

(8)

特開2001-202971

13

ーストを、既述したように、ガス拡散電極24、25上に塗布し、電解質膜21と共に電極アセンブリを組み立てることで、触媒電極22、23を形成することができる。

【0052】以上のように構成された本実施例によれば、電子伝導性ポリマを構成するモノアと、イオン伝導性ポリマを構成するモノアとからなるブロック共重合体を合成し、このブロック共重合体と、触媒を担持したカーボン粒子とを用いて触媒電極を製造するため、電子伝導性とイオン伝導性の両方を十分に備える触媒電極を得ることができる。したがって、このような触媒電極を用いて燃料電池を構成することで、燃料電池においてその内部抵抗を抑え、燃料電池の性能をより向上させることができる。

【0053】ここで、触媒電極が備えるポリマ層において、電子伝導性ポリマを構成するモノアと、イオン伝導性ポリマを構成するモノアとからなるブロック共重合体を用いているため、同一分子内で電子伝導性とイオン伝導性とを表現することができ、ポリマ層において、電子伝導性とイオン伝導性とを均一な状態で備えることができる。すなわち、図5(B)に示した構造のグラフト型ブロック共重合体において、モノマAが線状に重合した幹部分で電子伝導性を表現し、ここから枝分かれするモノマBの重合体部分によってイオン伝導性を表現している。一般に、分子量が大きく性質が異なる複数種のポリマを均一に混合することは困難であるが、本実施例では、ポリマ層を構成するポリマとしてブロック共重合体を用い、同一分子内で電子伝導性とイオン伝導性とを確保しているため、均一な導電性を有する触媒電極を得ることができる。

【0054】なお、上記触媒電極は、触媒を担持したカーボン粒子を備えており、このカーボン粒子の少なくとも一部は隣接する粒子同士互いに接触している。そのため、触媒上で進行する電気化学反応で生じた電子あるいは電気化学反応で要する電子は、カーボン粒子同士が接触する部分では、この互いに接するカーボン粒子内部を通過する。カーボン粒子は電子伝導性が非常に高く、また、カーボン粒子同士が接触していない部分では、上記ブロック共重合体からなるポリマ層によって電子が伝えられるため、触媒電極全体で高い電子伝導性を実現することができる。また、本実施例の触媒電極は、粒子状のカーボン上に触媒を担持することによって、反応に寄与する触媒表面積を十分に確保することができる。カーボン粒子間には微小な空隙が生じるため、触媒電極の内部にまでガス（燃料ガスあるいは酸化ガス）が入り込むことができ、触媒電極内部のカーボン粒子上の触媒の表面にまで、電極活性物質（水素あるいは酸素）が容易に到達することができる。

【0055】ここで、ポリマ層36を形成するブロック共重合体を合成する際には、電子伝導性ポリマを構成す

14

るモノマとイオン伝導性ポリマを構成するモノアとの割合を調節することによって、ポリマ層36が示す電子伝導性とイオン伝導性の程度を調節すればよい。電子伝導性とイオン伝導性の両方が十分に確保され、全体として燃料電池の性能が効果的に向上するように、各モノマの重合量を調節すればよい。このようなブロック共重合体を用いて触媒電極を構成すれば、イオン伝導性を確保するために充分量のポリマを用いても、電子伝導性が大きく損なわれてしまうことが無く、充分量のポリマを用いることによって、触媒電極の強度を高めることもできる。なお、触媒を担持したカーボン粒子の結着剤として用いるポリマの量は、上記したように、触媒電極の電子伝導性およびイオン伝導性および強度が充分となる量であって、充分量の電極活性物質（水素あるいは酸素）がポリマ層内に拡散して触媒上に到達することが可能であればよい。

【0056】なお、図6に示した触媒ベースの製造工程では、ステップS100において電解重合によって電子伝導性ポリマを合成したが、電解重合に代えて、化学重合によって電子伝導性ポリマを合成することとしても良い。また、上記実施例では、ポリマに電子伝導性を付与するために3-アルキルチオフェンを用い、イオン伝導性を付与するためにステレンスルホン酸モノアを用いたが、同様の性質を有するポリマを構成可能であれば、他種のモノマを用いても良い。すなわち、図5に示した構造を有するブロック共重合体を合成する際に、電子伝導性を付与するモノマAおよびイオン伝導性を付与するモノマBとして、上記実施例とは異なる物質を用いても良い。さらに、上記実施例では、ポリ(3-アルキルチオフェン)は、支持電解質アニオンによって酸化されて充分な導電率を示すが、ポリマに対してドーピングを行わない、導電率を確保することとしても良い。

【0057】また、上記実施例では、触媒電極が備えるポリマ層を、図5(B)に示したグラフト型ブロック共重合体によって構成したが、図5(A)に示した構造を有するブロック共重合体によってポリマ層を形成してもよい。すなわち、電子伝導性を付与するモノマAがブロック状に連続して重合した構造と、イオン伝導性を付与するモノマBがブロック状に連続して重合した構造とが、線状につながってなるブロック重合体を用いても良い。このようなブロック共重合体は、イオン重合法等のリビング重合法や、モノマの反応性比の差を利用したラジカル重合法等の周知の方法によって合成することができる。共重合体合成の方法は、用いるモノマの性質に応じて、電子伝導性とイオン伝導性とを両立する所望の重合状態が得られるように、適宜選択すればよい。

【0058】さらに、上記実施例では、ポリマ層を構成するポリマを合成する材料として、電子伝導性を付与するためのモノマおよびイオン伝導性を付与するためのモノマとして、それぞれ1種類のモノマを用いたが、複数

15

程のモノマを用いてそれぞれのブロックを形成することとしても良い。例えば、図5に示したブロック共重合体において、モノマAが連続する構造を、電子伝導性を有するポリマを構成可能な複数程のモノマをランダム共重合させることによって形成してもよい。

【0059】なお、上記した実施例では、触媒はカーボン粒子上に担持させることとしたが、触媒を担持させる担体として、カーボン以外の導電性物質、例えば金属粒子などを用いることとしてもよい。充分な導電性を有し、粒状に成形可能な物質であれば、上記触媒電極において触媒を担持する担体として用いることが可能である。あるいは、上記触媒電極において、触媒を表面に担持するカーボン粒子に代えて、触媒によって形成される粒子を用いることも可能である。少なくともその表面に触媒を備えることによって、その触媒上で、供給されるガス中の電極活性物質を用いて電気化学反応を進行することができ、全体として導電性を備えていれば、上記触媒を担持するカーボン粒子の代わりに用いることができる。

【0060】また、既述した実施例では、電子伝導性とイオン伝導性とを備える触媒電極を燃料電池に適用する構成について説明したが、本発明の触媒電極は、燃料電池以外にも、電子伝導性とイオン伝導性とを要求する触媒電極を備える装置に適用することができる。このような触媒電極を備える装置としては、単セル20が備えるのと同様の既述した電極アセンブリを備え、水素リッチなガス中の所定の成分の濃度を検出するガスセンサ、例えば一酸化炭素濃度センサやメタノール濃度センサを挙げることができる。上記電極アセンブリを備えるガスセンサにおいて、一方の電極側に上記所定の成分の濃度を検出すべき水素リッチガスを供給し、他方の電極側を大気に開放すると、電解質膜を挟持する電極間に起電力が生じる。ここで、上記水素リッチガス中に一酸化炭素が含まれると、触媒電極が備える触媒は一酸化炭素による被毒を受けて、一酸化炭素濃度が高くなるほど電極間の電位差は低下する。また、上記水素リッチガス中にメタノールが含まれる場合にも、メタノール濃度が高くなるほど電極間の電位差は低下する。従って、供給される水素リッチガス中の一酸化炭素濃度あるいはメタノール濃度と、電極間電位差との関係を予め調べて記憶することにより、一酸化炭素濃度センサあるいはメタノール濃度センサを構成することができる。このようなセンサに*

(9)

特開2001-202971

16

*においても、触媒電極として電子伝導性とイオン伝導性とを備える電極が要求されるため、本発明の触媒電極を適用し、性能の向上を図ることができる。

【0061】以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる形態で実施し得ることは勿論である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例の触媒電極22の様子を拡大して示す模式図である。

【図2】単セル20の構造を表わす断面模式図である。

【図3】単セル20の構成を表わす分解斜視図である。

【図4】燃料電池15の外観を表わす斜視図である。

【図5】ブロック共重合体の構成を表わす説明図である。

【図6】触媒ペーストの製造工程を表わす説明図である。

【図7】電子伝導性ポリマの構造を表わす説明図である。

【符号の説明】

15…燃料電池

20…単セル

21…電解質膜

22、23…触媒電極

24、25…ガス拡散電極

26、26a、26b…セパレータ

27P…燃料ガス流路

28P…酸化ガス流路

32…カーボン粒子

34…触媒

36…ポリマ層

40、41…エンドプレート

42、43…絶縁板

43…燃料ガス孔

44、45…集電板

44A、45A…出力端子

46…燃料ガス孔

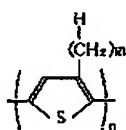
47…酸化ガス孔

50、51…燃料ガス孔

52、53…酸化ガス孔

54、55…リブ

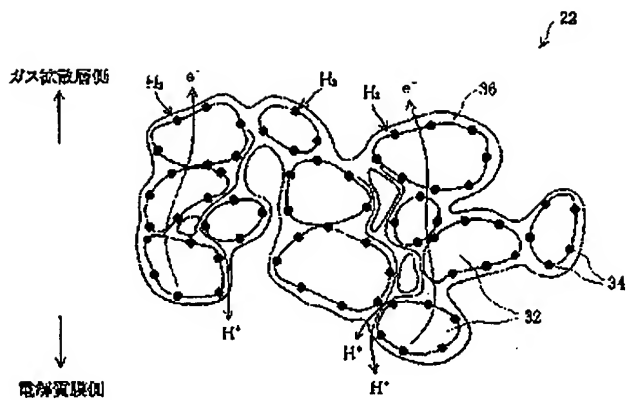
【図7】



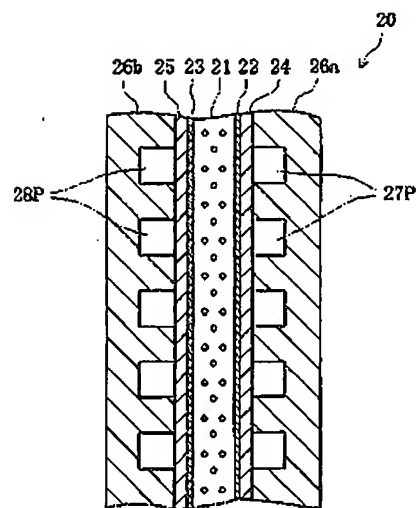
(10)

特開2001-202971

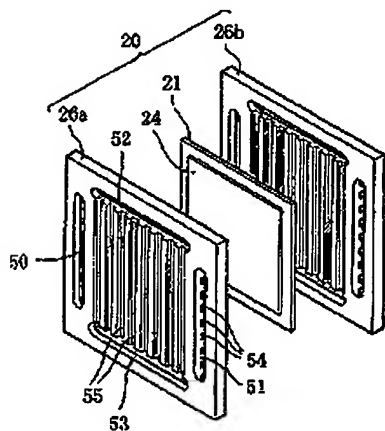
【図1】



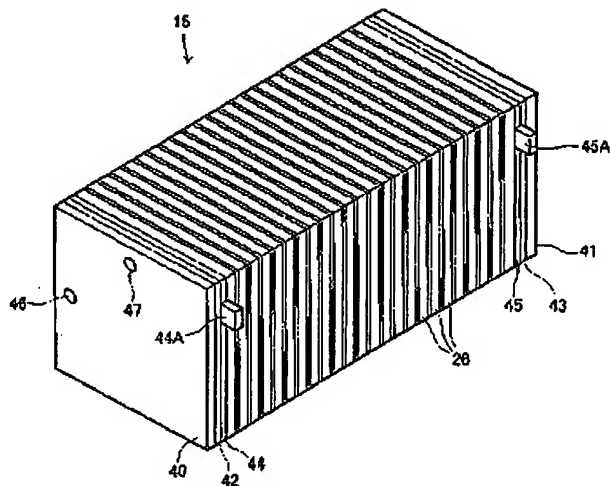
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

(A) -A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-A-A-

(B) -A-A-A-A-A-A-A-A-

B
B
B
B
B
B
B

(11)

特開2001-202971

【図6】

